

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04191748
PUBLICATION DATE : 10-07-92

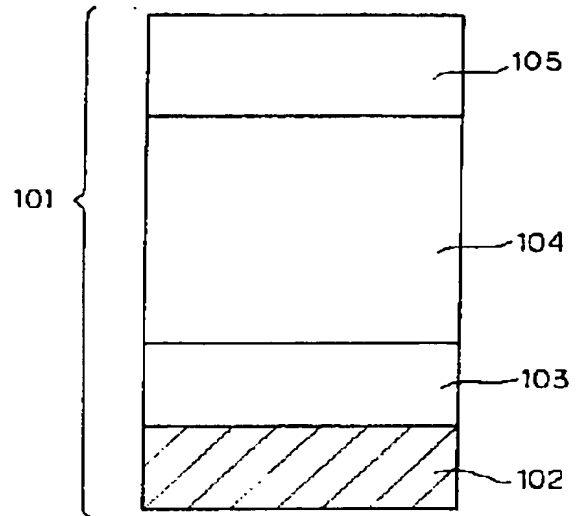
APPLICATION DATE : 27-11-90
APPLICATION NUMBER : 02320653

APPLICANT : CANON INC;

INVENTOR : OKAMURA TATSUJI;

INT.CL. : G03G 5/08 C23C 16/24 C23C 16/30
C23C 16/40 G03G 5/08

TITLE : ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE
BODY AND MANUFACTURE THEREOF



ABSTRACT : PURPOSE: To improve the quality and yield of a photosensitive body by polishing and smoothening projections on the surface of an accumulated film containing a layer consisting of silicon containing a determined quantity of oxygen.

CONSTITUTION: A photosensitive body 101 has an accumulated film containing a layer 104 consisting of a non-monocrystal having Si containing 0.4-20% by atom of O to Si, formed on a base 102 by means of microwave plasma CVD method, and projections on the accumulated film surface are smoothened. The film surface is preferably smoothened by polishing. The layer 104 preferably contains 1-95ppm of F to Si. The thickness of the layer 104 is preferably 30-100% of the accumulated film thickness. As occasion demands, a layer as a light absorbing layer and/or charge injection arresting layer and a layer 105 as a charge generating layer and/or surface layer may be provided thereon.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

T S1/5/1

1/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009153042 **Image available**

WPI Acc No: 1992-280482/199234

XRAM Acc No: C92-124747

XRPX Acc No: N92-214532

Electro-photoreceptor for electrophotography - produced by introducing silicon- and oxygen contg. gases in microwave energy reaction vessel, generating plasma, forming sedimentary film and polishing surface

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4191748	A	19920710	JP 90320653	A	19901127	199234 B

Priority Applications (No Type Date): JP 90320653 A 19901127

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4191748	A	24	G03G-005/08	

Abstract (Basic): JP 4191748 A

At least a semidentary film is formed on a substrate. The sedimentary film contains a layer comprising a non-single crystal using Si as a host and contg. 0.4-20 atomic-%O per Si atom, and is prepd. by microwave plasma CVD. Projections on the surface of the sedimentary film are flattened.

Prodn. of the electrophotoreceptor comprises (a) introducing a raw material gas and microwave energy into a reaction vessel allowing pressure redn. with the raw material gas comprising a Si-contg. gas and O-contg. gas, or Si and O-contg. gas; (b) generating plasma in the discharge space in the vessel; (c) forming the sedimentary film on the substrate in the vessel; and (d) polishing the surface of the sedimentary film.

USE/ADVANTAGE - Used in electrophotography. A blade and a sepg. pawl have reduced wear when the electrophotoreceptor is used for a copier or a printer. The electrophotoreceptor has good and stable image quality with good yields.

Dwg.2a/7

Title Terms: ELECTRO; PHOTORECEIVER; ELECTROPHOTOGRAPHIC; PRODUCE; INTRODUCING; SILICON; OXYGEN; CONTAIN; GAS; MICROWAVE; ENERGY; REACT; VESSEL; GENERATE; PLASMA; FORMING; SEDIMENT; FILM; POLISH; SURFACE

Derwent Class: G08; M13; P84; S06; T04

International Patent Class (Main): G03G-005/08

International Patent Class (Additional): C23C-016/24; C23C-016/30;

C23C-016/40

File Segment: CPI; EPI; EngPI

?

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A) 平4-191748

⑤ Int. Cl.⁵

G 03 G 5/08
C 23 C 16/24
16/30
16/40
G 03 G 5/08

識別記号

3 6 0

庁内整理番号

7144-2H
8722-4K
8722-4K
8722-4K
7144-2H

④ 公開 平成4年(1992)7月10日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全24頁)

⑭ 発明の名称 電子写真感光体及びその製造方法

① 特 願 平2-320653

② 出 願 平2(1990)11月27日

⑦ 発 明 者 武 井 哲 也 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑦ 発 明 者 高 井 康 好 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑦ 発 明 者 大 利 博 和 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑦ 発 明 者 岡 村 竜 次 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑦ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
⑦ 代 理 人 弁理士 若 林 忠 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真感光体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 基体上に少なくとも、マイクロ波プラズマ CVD 法により作成した、珪素原子に対して酸素原子を0.4原子%以上、20原子%以下含有する、珪素原子を母体とする非単結晶より成る層を含む堆積膜が形成されており、該堆積膜表面にあった突起が実質的に平坦化されていることを特徴とする電子写真感光体。

2. マイクロ波プラズマ CVD 法により作成した、珪素原子に対して酸素原子を0.4原子%以上、20原子%以下含有する、珪素原子を母体とする非単結晶より成る層が、珪素原子に対して弗素原子を1ppm以上、95ppm以下含有していることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

3. マイクロ波プラズマ CVD 法により作成した、珪素原子に対して酸素原子を0.4原子%以

上、20原子%以下含有する、珪素原子を母体とする非単結晶より成る層の厚みが、堆積膜厚みの30～100%である請求項1に記載の電子写真感光体。

4. 減圧にし得る反応容器内に珪素原子を含むガス及び酸素原子を含むガス、または珪素原子と酸素原子を同時に含むガスよりなる原料ガスとマイクロ波エネルギーを導入して、前記反応容器内の放電空間にプラズマを生じさせ、該反応容器内に設置された基体上に、珪素原子に対して酸素原子を0.4原子%以上、20原子%以下含有する珪素原子を母体とする非単結晶より成る層を含む堆積膜を形成する工程と、該堆積膜表面を研磨し平坦化する工程を有することを特徴とする電子写真感光体製造方法。

5. 基体上に、珪素原子に対して酸素原子を0.4原子%以上、20原子%以下含有する珪素原子を母体とする非単結晶より成る層を形成する工程に於て、該層中に珪素原子に対して弗素原子が1ppm以上、95ppm以下含有されるよう

に放電空間中に弗素原子を含むガスを導入することを特徴とする請求項4に記載の電子写真感光体製造方法。

6. 基体上に、珪素原子に対して窒素原子を0.2原子%以上、1.2原子%以下含有する珪素原子を母体とする非単結晶より成る層を形成する工程時、基体の温度が320～500℃である請求項4に記載の電子写真感光体製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、マイクロ波プラズマCVD法により、基体上に珪素原子を母体とする非単結晶堆積膜を形成してなる電子写真感光体及びその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、電子写真感光体に用いる素子部材として、非単結晶堆積膜、例えば水素又は/及びハロゲン（例えば弗素、塩素等）で補償されたアモルファスシリコン等のアモルファス堆積膜が提案され、その幾つかは実用化されている。

米国特許4,504,518号に記載されている。該特許に記載の技術は、0.1 Torr以下の低圧によりマイクロ波プラズマCVD法により高速の堆積速度で良質の堆積膜を得るというものである。

更に、マイクロ波プラズマCVD法により原料ガスの利用効率を改善するための技術が特開昭60-186849号公報に記載されている。該公報に記載の技術は、概要、マイクロ波エネルギーの導入手段を取り囲むように基体を配置して内部チャンバー（すなわち放電空間）を形成するようにして、原料ガス利用効率を非常に高めるようにしたものである。

また、特開昭61-283116号公報には、半導体部材製造用の改良形マイクロ波技術が開示されている。すなわち、当該公報は、放電空間中にプラズマ電位制御として電極（バイアス電極）を設け、このバイアス電極に所望の電圧（バイアス電圧）を印加して堆積膜へのイオン衝撃を制御しながら膜堆積を行うようにして堆積膜の特性を向上させる技術を開示している。

こうした堆積膜の形成方法としては従来、スパッタリング法、熱により原料ガスを分解する方法（熱CVD法）、光により原料ガスを分解する方法（光CVD法）、プラズマにより原料ガスを分解する方法（プラズマCVD法）等、多数知られている。中でも、プラズマCVD法、すなわち、原料ガスを直流または高周波、マイクロ波グロー放電等によって分解し、ガラス、石英、耐熱性合成樹脂フィルム、ステンレス、アルミニウムなどの基体上に薄膜状の堆積膜を形成する方法は電子写真用アモルファスシリコン堆積膜の形成方法等において、現在実用化が非常に進んでおり、そのための装置も各種提案されている。特に、近年堆積膜形成方法としてマイクロ波グロー放電分解を用いたプラズマCVD法すなわちマイクロ波プラズマCVD法が工業的にも注目されている。

マイクロ波プラズマCVD法は、他の方法に比べ高いデポジション速度と高い原料ガス利用効率という利点を有している。こうした利点を生かしたマイクロ波プラズマCVD技術の1つの例が、

これらの従来の技術により比較的薄い光導電性材料を、ある程度高速の堆積速度と原料ガスの利用効率で製造することが可能となった。この様にして改良された従来の電子写真感光体製造方法は、例えば第2-a図の縦断面図、第2-b図の横断面図で示されている電子写真感光体の生産用の堆積膜形成装置等によって実施されている。

第2-a図、及び、第2-b図に於て201は反応容器であり、真空気密化構造を成している。また、202は、マイクロ波電力を反応容器内に効率よく透過し、かつ真空気密を保持し得るような材料（例えば石英ガラス、アルミナセラミック等）で形成されたマイクロ波導入誘電体窓である。203はマイクロ波電力の伝送を行なう導波管であり、マイクロ波電源から反応容器近傍までの矩形の部分と、反応容器に挿入された円筒形の部分から成っている。導波管203はスクブチューナ（図示せず）、アイソレーター（図示せず）とともにマイクロ波電源（図示せず）に接続されている。誘電体窓202は反応容器内の雰囲気

保持するために導波管203の円筒形の部分、内壁に気密封止されている。204は一端が反応容器201内に開口し、他端が排気装置(図示せず)に連通している排気管である。206は基体205により囲まれた放電空間を示す。電源211はバイアス電極212に直流電圧を印加するための直流電源(バイアス電源)であり電極212に電氣的に接続されている。

こうした堆積膜形成装置を使用した従来の電子写真感光体製造方法による従来の電子写真感光体の製造は以下の様にして行なわれる。まず真空ポンプ(図示せず)により排気管204を介して、反応容器201を排気し、反応容器201内の圧力を 1×10^{-7} Torr以下に調整する。ついでヒーター207により、基体205の温度を200℃以上、300℃以下の温度に加熱保持する。そこで不図示のガス導入手段を介して、シランガス、水素ガス等の原料ガスが反応容器201内に導入される。それと同時に併行的にマイクロ波電源により周波数2.45 GHzのマイクロ波を発生

させ、導波管203を通じ、誘電体窓202を介して反応容器201内に導入される。更に放電空間206中のバイアス電極212に電氣的に接続されたバイアス電源211により、バイアス電極212に基体205に対してバイアス電圧を印加する。かくして基体205により囲まれた放電空間206に於て、原料ガスはマイクロ波のエネルギーにより励起されて解離し、更にバイアス電極211と基体205の間の電界により定常的に基体205上にイオン衝撃を受けながら、基体205表面に堆積膜が形成される。この時、基体205が設置された回転軸209をモーター210により回転させ、基体205を基体母線方向中心軸の回りに回転させることにより、基体205全周に渡って均一に堆積膜が形成される。

マイクロ波プラズマCVD法以外の従来の技術として、特開昭54-145539には、アモルファスシリコンを主体とする電子写真感光体の堆積膜中に窒素原子を含有させる事により電子写真特性を向上させる技術が開示されている。

また、特開昭62-84965及び特開昭62-188665には電子写真感光体の表面を研磨することにより膜厚むらを補正する技術が開示されている。また、特開昭63-311259には、表面の粗さを平滑にすることにより、画像流れを防止する技術が開示されている。

このような従来の電子写真感光体製造方法より、ある程度低コストで、実用的な特性と均一性のある電子写真感光体を得ることが可能になった。また反応容器内の清掃を厳格に行えばある程度画像欠陥の少ない電子写真感光体を得ることが可能となった。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、これら従来の電子写真感光体製造方法では画像欠陥排除との関連における検討が不充分で、このため、特に堆積膜の堆積速度の速い領域では、均一膜質で光学的及び電氣的諸特性の要求を満足し、かつ電子写真プロセスにより画像形成時に画像欠陥の少ない堆積膜を定常的に安定して高収率(高歩留まり)で得ることが困難であっ

た。

上記従来技術に伴う最大の問題点は、得られる電子写真感光体における画像欠陥の発生である。具体的には以下の通りである。

従来のRFプラズマCVD法及びマイクロ波プラズマCVD法で製造されたアモルファスシリコンによる電子写真感光体の特に大きな市場クレームとなる画像欠陥には大別すると2種類ある。一つ目は、白ボチと呼ばれる、画像上、白い小さな(直径0.1mm~2.0mm程度)画像抜けが起こる現象である。これらの画像欠陥は電子写真感光体によっては使用するに連れ徐々にその数が増加する場合もあるが、その大きさや数が急激には変化しない事を特徴としている。これらの白ボチで、その直径が比較的大きなもの(例えば直径1.0mm以上)は、画像上一つでもあるとコピーの品質を大幅に低下させる。また白ボチの直径の比較的小さなものは、少数ならば実用上支障はないが、数が多いとやはり問題となる。この為、白ボチの各々の大きさ別に設けた数量制限の規格により、電子

写真感光体一本一本につき、出荷前に画像検査を行い、出荷の可否の判別を行う必要がある。白ボチは出荷前の検査によりある程度選別が可能であるが、白ボチが全体的に多い状態のまま規格を厳しくすると歩留まりが低下しコストアップを導き、逆に規格を緩くすると全体としての品質が低下するため、いずれにしても電子写真感光体として白ボチを少なくすることは、品質面及びコスト面で必須の事である。しかし、従来の方法で製造する従来の電子写真感光体では、品質、歩留まりとも完全に満足のいく状態は達成できなかった。

市場クレームとなるもう一つの画像欠陥として、ボチ影と呼ばれる現象がある。これは、前述の様な白ボチの周りに、数 μm ～数十 μm に渡る影状の像が同時に出る現象で、特にハーフトーン画像で顕著なものとして現われる。この画像欠陥の影状の部分は、電子写真感光体の使用時間或使用環境に於て、その大きさが変化し、又現われたり現われなかったりする事を特徴としている。影の中心の白ボチは必ずしも大きなものではなく、影状

の部分が現われない状態では、白ボチの規格により合格となって市場に出荷されてしまうケースも多くあった。

前述のように、ボチ影はハーフトーン画像で特に顕著に現われ、他の画像濃度ではそれほど目立たない。一方、従来ほとんどのコピーがラインコピー（文字だけよりなる原稿のコピー）であり、ハーフトーンの部分が全く無かったため大きな問題とはなっていなかった。しかし、最近、複写機の画質が向上するにつれ、写真等、ハーフトーンを含む原稿のコピー等の機会が多くなり次第にこれが問題化する様になってきた。更に近年急速に増加してきたカラー複写機のように大部分が写真等のハーフトーンを含む原稿である電子写真装置では、ハーフトーン上に影状のむらがあると部分的に変色したしみ状の画像となるため、これらの画像欠陥は全く容認されることができない。ところが、従来の電子写真感光体では、出荷前の画像検査を行っても見逃してしまうことがあったため、市場でのクレームを皆無にすることができな

かった。画像検査工程でハーフトーンの画像を複数枚取ることなどにより発見する確率を増やすこと等の工夫がなされたが、検査工程を増やす上、これでも完全に欠陥を発見することが可能とは言えず、従来はこの点でも品質上完全に満足のいく状態とは言えなかった。

さらに、従来の電子写真感光体で問題となっていることとしては、複写機のクリーニングブレード、分離爪等の電子写真感光体に接触する部分が電子写真感光体の表面により削れ、機能が低下するため、クリーニング不良、分離不良等が発生することが挙げられる。このため定期的に部品の交換を行う必要があり、部品のコストがかかり、又、サービスマンの負担が大きなものとなっていた。

本発明の目的は、上述のごとき従来の電子写真感光体及びその製造方法における諸問題を克服して、マイクロ波プラズマCVD法により安価に安定して歩留まり良く高速形成し得る、使いやすい電子写真感光体及びその製造方法を提供すること

にある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の電子写真感光体は、基体上に少なくとも、マイクロ波プラズマCVD法により作成した、珪素原子に対して酸素原子を0.4原子%以上、20原子%以下含有する、珪素原子を母体とする非単結晶より成る層を含む堆積膜が形成されており、該堆積膜表面にあった突起が実質的に平坦化されていることを特徴としている。

又、本発明の電子写真感光体製造方法は、減圧にし得る反応容器内に珪素原子を含むガス及び酸素原子を含むガス、または珪素原子と酸素原子を同時に含むガスよりなる原料ガスとマイクロ波エネルギーを導入して、前記反応容器内の放電空間にプラズマを生じさせ、該反応容器内に設置された基体上に、珪素原子に対して酸素原子を0.4原子%以上、20原子%以下含有する珪素原子を母体とする非単結晶より成る層を含む堆積膜を形成する工程と、該堆積膜表面を研磨する工程を有することを特徴としている。

本発明によれば、非常に画質が良く、かつ画質が安定した電子写真感光体を高い生産性の下供給することが可能となる。

以下に本発明を詳細に説明するが、まず、本発明完成の背景について説明する。

本発明者らは従来の電子写真感光体とその製造方法に置ける前述の問題を克服して、前述の本発明の目的を達成すべく鋭意研究を重ねたところ、以下に述べるような新しい知見を得、これに基づき本発明の完成に至ったものである。

画像欠陥である白ボチ、ボチ影について、画像上の位置に対応する電子写真感光体の堆積膜の位置の分析を詳細に行ったところ、これらの画像欠陥に対応する堆積膜の位置を上部から光学顕微鏡で観察すると堆積膜中に必ずほぼ円形の形状をした突起（以下、球状突起という。）が認められた。さらに、この部分の堆積膜を基体ごと切取り、断面を顕微鏡で観察すると、基体近傍または堆積膜の途中に、数 μm から数十 μm の大きさの異物が有り、この異物を核として表面に向かい柱

り速やかに基体に抜けてしまうため、その部分だけトナーを引きつけることができず、全面黒の画像では球状突起の位置に対応した白点（白ボチ）として画像欠陥として現われ、画質を低下させてしまう。

更に、同じように白ボチとなる球状突起でも画像欠陥として現われる現象を中心に分類すると以下に示す2つの種類に分類できることを本発明者らは知った。

（1）堆積膜の途中から成長を始めた球状突起で電気抵抗を残しているため、ある程度電荷を保持している。画像上は白ボチとして現われ影は伴わない。

（2）基板直上から成長を始めた球状突起で、表面と基体との間で完全に導通している。この球状突起があると、複写機の内部にいれ画像を形成するために帯電器で帯電するとき、コロナがこの部分に集中してしまい、球状突起周辺に帯電のむらが発生する。ハーフトーン画像でこれが白ボチを取り巻く影状の画像欠陥となって現われるのであ

りまたは逆円錐状の異常成長が始まっている事がわかった。

これらの球状突起は次のようなメカニズムにより発生すると考えられる。基体または正常な堆積膜上に、堆積膜の破片等の異物が乗るとその部分でのプラズマ中の電位が変化するため、近傍のプラズマ空間で生成される、または輸送されてくる活性種が異なってくる。またこのような異物のために活性種の表面での運動が阻害され、堆積膜形成時の表面反応も異なってくる。そのため従来の電子写真製造方法に於て、このように異物の上に成長した堆積膜の部分は他の正常部分と性質が異なり電子写真的観点から不十分な（特に暗抵抗の小さな）膜となる。ところで、電子写真感光体を複写機で実際に使用する場合は、帯電器により電子写真感光体表面に均一にコロナ帯電を行い、できた表面電荷のクーロン力によりトナー像を作製するが、従来の電子写真感光体製造方法により製造した電子写真感光体では、球状突起周辺に帯電された表面電荷は前述の暗抵抗の小さな部分を通

る。

本発明者らは、上述の知見に基づき研究を重ね、堆積膜中に特定の層を設けることと堆積膜の形成後に特定の後処理をすることを組み合わせることにより、球状突起が有っても画像欠陥である白ボチは画像に出ずに、且つボチ影は初期から必ず画像上に現われ検査工程で検知できるようにすることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

本発明の電子写真感光体の断面図の例を第1-a図～第1-e図に挙げる。いずれの図に於いても、101は電子写真感光体であり、少なくとも、基体102上に珪素原子を母体とする非単結晶堆積膜層を1層以上設けることにより作製する。図中104は、本発明の効果を得るために不可欠の層であり、マイクロ波プラズマCVD法により作成した珪素原子に対して酸素原子を0.4原子%以上、20原子%以下含有する、珪素原子を母体とする非単結晶より成る層である（以下、104層と呼ぶ。）。図中103と105は、

104層と異なる条件により作製された層（以下、103層及び105層と呼ぶ。）である。電子写真感光体101は、堆積膜形成後、研磨手段により、球状突起の頭部を研磨され、堆積膜表面は実質的に均一平坦となっている。即ち、光学顕微鏡観察によれば、電子写真感光体101では、従来の電子写真感光体製造方法で製造された従来の電子写真感光体と異なり、大部分の球状突起表面はほとんど盛り上がりせず、他の正常な部分と実質的に同一の面を成している。具体的には、堆積膜上に通常、 $1 \sim 20 \text{ケ}/\text{cm}^2$ 程度の割で生じている $6 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度の球状突起が平坦化されており、実質的に $5 \mu\text{m}$ 以上の突起が存在していない状態である。 $6 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の突起が残っても、白ボチとして現われなくとも解像能の低下を招くことがあるため、それらも除去しておくことが好ましい。本発明において平坦とはこのような状態をいうが一方、平坦化直後、画像上影として現われる球状突起の部分は球状突起が完全にえぐれ、基体まで届くクレータ（径 $10 \sim 100$

μm ）となっている。このものは製造後の検査で欠陥の発見を容易にするものであり、本発明の電子写真感光体は欠陥を除去したものであるから、最終段階においては前記クレータは残っていない。

研磨によるメカニズムについては不明な点が多いが、本発明者らは次のように考えている。研磨の役割は、球状突起を研磨するため、影を伴わない大部分の球状突起に対しては頭部を研磨し球状突起の部分を他の部分と実質的に同じ平坦とする。これに対して、ボチ影の原因となる、堆積膜の深い部分から成長を始めた球状突起は、研磨時に球状突起そのものが引き抜かれてしまうためクレータとなる。この為、研磨後には非常に大きな白ボチとして画像上に現われるため、画像検査で必ず発見することができ、見逃して出荷してしまうことがなくなる。

研磨のもう一つの役割としては、球状突起頭部を平坦化して、ブレード、分離爪等、電子写真感光体に直接接触する部品の摩耗を防ぎそれらの部

品の耐久性を上げる役割がある。

更に、白ボチとして現われない小さな（現像の解像能以下）球状突起については、従来では、その頭部の突起のため使用中にコロナ放電時に異常な電位の集中が起こり、絶縁破壊が発生して画像上に新たな白ボチが現われる現象があったが、この現象を無くす役割もある。

ここで、重要なことは、研磨の効果は前述珪素原子を母体とする非単結晶より成る特定の層の存在があつてはじめて生じるものであり、単に従来の電子写真感光体に対して表面の研磨だけ行えば達成できるわけではない。即ち、研磨そのものには白ボチをなくす効果はなく、逆に従来の電子写真感光体の球状突起を研磨すると本来ある程度電荷を保持できるため白ボチとして画像に現われなかった球状突起も電荷を保持できなくなってしまう。この為、研磨工程により白ボチが増加してしまうこともあった。またボチ影に対しても、その原因となる球状突起を必ずしも引き抜けるわけではなく、従来の電子写真感光体を単に研磨しただ

けでは、やはり初期画像検査で一部見逃したまま市場に出荷してしまい、大きなクレームとなってしまう。

更に、従来の電子写真感光体を研磨しても球状突起の部分は均一に削ることが難しく表面の平滑性を出すことができず、ブレードや分離爪の摩耗性低減の効果は小さかった。

本発明のように、堆積膜中に、マイクロ波プラズマCVD法により作成した、珪素原子に対して酸素原子を0.4原子%以上、20原子%以下含有する、珪素原子を母体とする非単結晶より成る層を設けることの第1の役割は、堆積膜、特に球状突起の成長過程を変化させることにより、球状突起の電荷保持性能を向上させ、いずれの球状突起も研磨後、画像上に白ボチとして現われなくすることである。

また、ボチ影の原因となる球状突起については、研磨後その球状突起を必ず引き抜くことが可能となる。この為この球状突起は研磨後画像上では非常に大きな白ボチとなり、初期の画像検査で

必ず判別できるようになるのである。

更に、前記珪素原子を母体とする非単結晶より成る層が、珪素原子に対して弗素原子を1 ppm以上、95 ppm以下含有している場合は、前述の効果がより顕著となり好ましいといえる。

このように、特定の堆積膜形成の工程と、堆積膜形成後の研磨工程とを合わせ、その相乗効果により、はじめて前述の従来技術の問題点をすべて解決することができるのである。

本発明の電子写真感光体では、基体上に堆積した堆積膜の総膜厚はいずれでも良いが、5 μ m以上、100 μ m以下、更に好ましくは10 μ m以上、70 μ m以下、最適には15 μ m以上、50 μ m以下に於て、電子写真感光体として特に良好な画像を得る事ができる。104層の厚さは、基体上の堆積膜の総膜厚の30%以上、100%以下、更に好ましくは50%以上、100%以下の時に本発明の効果が大きい。

本発明に於て104層中の酸素原子の量は、104層中の珪素原子の量に対して0.4原子%以

上、20原子%以下、更に好ましくは0.7原子%以上、14原子%以下、最適には1原子%以上、7原子%以下である。

更に、好ましくは104層は弗素原子を含むが、104層中の弗素原子の量は、104層中の珪素原子の量に対して1 ppm以上、95 ppm以下、更に好ましくは2 ppm以上、90 ppm以下、最適には3 ppm以上、80 ppm以下である。

更に、104層は第1-b図の様に相異なる、連続してまたは分離して堆積膜中に積層された、複数の層より構成されていても本発明は有効である。

本発明に於て、103層及び105層は必要により形成するものであり、非単結晶、結晶質またはそれらの混在のいずれのものより構成されていても良い。103層及び105層の成分としては、電子写真特性を阻害しないものならば、珪素、炭素、ゲルマニウム、窒素、酸素、水素、弗素、ほう素、燐等、いずれの元素からなっているも良い。酸素を含んでいたときも含有率は特に限

定はされない。

更に、第1-c図の様に103層及び/または105層が、相異なる複数の層より構成されていても本発明は有効である。103層及び105層の果たす機能も、基体からの光の反射を防ぐ光吸収層、基体から堆積膜中への電荷注入を阻止する電荷注入阻止層、電荷を輸送する電荷輸送層、電荷を発生する電荷発生層、表面の保護をする表面層またはそれらの機能を併せもった層等、いずれでも良い。中でも、103層を、光吸収層及び/または電荷注入阻止層、105層を電荷発生層及び/または表面層などの比較的薄膜でも機能可能な特別機能膜として用いることが本発明では望ましい。

次に本発明による電子写真感光体を実際に本発明の電子写真感光体製造方法により形成する手順の一例を、第2-a図、及び、第2-b図に示す堆積膜形成装置により以下に説明する。

まず真空ポンプ(図示せず)により排気管204を介して、反応容器201を排気し、反応

容器201内の圧力を 1×10^{-7} Torr以下に調整する。ついでヒーター207により、基体205の温度を250℃に加熱保持する。そこで原料ガスを不図示のガス導入手段を介して、アモルファスシリコンの原料ガスとしてシランガス、ドーピングガスとしてジボランガス、希釈ガスとしてヘリウムガス等の原料ガスが反応容器201内に導入される。それと同時に併行的にマイクロ波電源(不図示)により周波数2.45 GHzのマイクロ波を発生させ、導波管203を通じ、誘電体窓202を介して反応容器201内に導入される。更に放電空間206中のバイアス電極212に電氣的に接続された直流電源211によりバイアス電極212に基体205に対して直流電圧を印加する。かくして基体205により囲まれた放電空間206に於て、原料ガスはマイクロ波のエネルギーにより励起されて解離し、更にバイアス電極212と基体205の間の電界により定常的に基体205上にイオン衝撃を受けながら、基体205表面に堆積膜が形成される。この時、基体

205が設置された回転軸209をモーター210により回転させ、基体205を基体母線方向中心軸の回りに回転させることにより、基体205全周に渡って均一に第1-a図の103に相当する堆積膜層を形成する。

次にヒーター207に通電する電流を増やし基体の温度を360℃に昇温させ保持する。そこに103層形成時と同様の手順で、珪素原子供給の原料ガスとしてシランガス、酸素原子の添加剤として酸素ガス、弗素の添加剤として弗化珪素、希釈ガスとしてヘリウムガス等の原料ガスが反応容器201内に導入され、第1-a図の104に相当する層を形成する。

最後に、基体温度を再び250℃に戻し、原料ガスとしてシランガスを減らし、酸素ガスを増やし、弗化珪素ガスを止め、同様の手順で第1-a図の105に対応する層を形成する。

以上のようにして基体上に特定の条件下で形成された層を含む堆積膜を形成した後、この堆積膜中の球状突起を第3図の概略図で示す研磨装置に

より以下の手順で研磨し平滑化する。研磨装置としては第3図に示したものに限らず、同様の作用効果を奏するものであればどのような構造でもよい。まず研磨装置本体301中の研磨ユニット302を上方に上げ、クランプ303により固定しておく。堆積膜形成工程を終えた電子写真感光体305は支持体304と組み合わされ、シャフト306に固定される。ついでクランプ303を緩め、研磨ユニット302を下方に降ろし、圧接ローラー307により研磨テープ308を電子写真感光体305に圧着する。研磨テープ308としてはポリエステルフィルム上に平均粒径8μmの炭化珪素粉末を塗布したもの等を用いる。圧接ローラー307は表面にウレタンゴム(JIS硬度:80)を被覆したもの等を用いる。この時、圧差用のバネ309を調節して、圧接ローラー307を介して研磨テープ308を電子写真感光体305に圧着させる圧力を例えば線圧40g/cm、接触巾(以降「ニップ巾」と略称する。)を0.5mmとする。

次に、回転数が可変のモーター310及び311を回転し、研磨を開始する。研磨テープ308の送り速度は例えば10mm/min、被研磨部材である電子写真感光体305の回転速度は300mm/secとする。この研磨テープ308の送り速度と電子写真感光体305の回転速度の差分により研磨が実行される。

上記の条件の下で5分間程度研磨を行い、モーター310及び311の回転を止め、研磨を終了する。研磨が終了した電子写真感光体305はクランプ303を緩め、研磨ユニット302を上方に上げた後、研磨装置301から取り外す。

次に、本発明に係る各構成要素について説明する。

本発明の104層の形成にあたり、堆積膜中に珪素原子を含有させるための原料ガスとしては、シラン(SiH_4)、ジシラン(Si_2H_6)等の珪素原子を含むガス、またはそれらの混合ガスが挙げられる。

104層に酸素原子を添加するガスとしては、

酸素ガス(O_2)、一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO_2)、酸化二窒素(N_2O)、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO_2)等のガスまたはこれらの混合ガスが挙げられる。

104層中に弗素原子を添加するガスとしては、四フッ化珪素(SiF_4)、(NF_3)等の弗化物またはこれらの混合ガスが挙げられる。

本発明に於て104層を堆積中に放電空間に導入する酸素原子を含むガスの量は、104層中に酸素原子が、104層中の珪素原子の量に対して0.4原子%以上、20原子%以下、更に好ましくは0.7原子%以上、14原子%以下、最適には1原子%以上、7原子%以下含有される量が本発明では有効である。

本発明に於て104層を堆積時に放電空間に導入する弗素原子を含むガスの量は、形成された104層中に弗素原子が、104層中の珪素原子の量に対して1ppm以上、95ppm以下、更に好ましくは2ppm以上、90ppm以下、最適には3ppm以上、80ppm以下含有される量が本発明で

は有効である。

なお、本発明に於て、膜中の珪素原子、酸素原子、弗素原子等の含有量の定量方法はいずれの分析方法でもよいが、化学分析法、XMA、オージェ、SIMS等の分析方法を定量する元素の種類、含有量に応じ単独にまたは併用して用いる事が好ましい。

本発明に於て珪素原子含有のガス、酸素原子含有のガス及び弗素原子含有のガスを同時に導入するのであれば、特性が大幅に劣化しない限り104層形成時に、他のいかなるガスを導入することも可能である。

例えば、ドーピングを目的としてシボラン(B₂H₆)、フッ化ほう素(BF₃)、ホスフィン(PH₃)等のドーパントガスを同時に放電空間に導入しても本発明は同様に有効である。また、希釈ガスとしては水素(H₂)、アルゴン(Ar)、ヘリウム(He)等を多量に導入することも有効である。更に、窒素原子、炭素原子などを含む気体を意識的に導入する場合、または不

熱体等が挙げられる。加熱手段の表面材質は、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、銅等の金属類、セラミックス、耐熱性高分子樹脂等を使用することができる。また、それ以外にも、反応容器とは別に加熱専用の容器を設け、加熱した後、反応容器内に真空中で基体を搬送する等の方法も使用することができる。更に、放電に使用するマイクロ波自身により(例えば、必要に応じて強度を変えることにより)基体温度を制御する事も可能である。以上のいずれの手段を単独にまたは併用して用いることが本発明では可能である。

本発明に於て、104層形成時のマイクロ波電力は、放電を発生させることができればいずれでもよいが、100W以上、10kW以下、好ましくは500W以上、4kW以下が本発明を実施するに当たり適当である。

本発明に於て、104層形成中に放電空間に電圧(バイアス電圧)を印加することは有効であり、少なくとも基体に陽イオンが衝突する方向に電界が掛かることが好ましい。バイアスを全く掛

純物として混入してしまう場合も本発明の効果は有効である。

本発明では、104層を堆積中の放電空間の圧力のいかにかわらず効果が現われるが、特に0.5mtorr以上、100mtorr以下、好ましくは1mtorr以上、50mtorr以下に於て、放電の安定性及び堆積膜の均一性の面で特に良好な結果が再現良く得られる。

本発明で104層を堆積時の基体温度は、150℃以上、500℃以下の範囲で有効であるが、特に320℃以上、500℃以下、好ましくは340℃以上、450℃以下、最適には360℃以上、400℃以下に於て著しい効果が得られる。

本発明における基体の加熱方法は、真空仕様である発熱体であればよく、より具体的にはシース状ヒーターの巻き付けヒーター、板状ヒーター、セラミックスヒーター等の電気抵抗発熱体、ハロゲンランプ、赤外線ランプ等の熱放射ランプ発熱体、液体、気体等を温媒とし熱交換手段による発

けない場合、本発明の効果は低減してしまうため、DC成分の電圧が1V以上、500V以下、好ましくは5V以上、100V以下であるバイアス電圧を堆積膜形成中に印加することが、本発明の効果を得るためには望ましい。

更に、第1-b図の様に104層が、いずれも上述の条件を満たすような、相異なる、連続してまたは分離して堆積膜中に積層された、複数の層より構成されていても本発明は有効である。

103層及び105層の形成方法も真空蒸着、スパッタ、熱CVD、プラズマCVD等いずれのものでも良い。中でも、103層及び/または105層を、104層と同様の珪素含有のガスを原料ガスの1つとして用い、マイクロ波プラズマCVD法により作製する事は、装置上構成が簡単となり、工程数の低減と歩留まりの向上が計れるため特に望ましい。

更に、103層及び/または105層が全く無い構成も本発明では有効である。

本発明に於て、マイクロ波導入のための誘電体

窓の材質としてはアルミナ (Al_2O_3)、窒化アルミニウム (AlN)、窒化ボロン (BN)、窒化珪素 (SiN)、炭化珪素 (SiC)、酸化珪素 (SiO_2)、酸化ベリリウム (BeO)、テフロン、ポリスチレン等マイクロ波の損失の少ない材料が通常使用される。

基体材料としては、例えばステンレス、 Al 、 Cr 、 Mo 、 Au 、 In 、 Nb 、 Ta 、 V 、 Ti 、 Pt 、 Pd 、 Fe 等の金属、これらの合金または表面を導電処理したポリカーボネート等の合成樹脂、ガラス、セラミックス、紙等が通常使用される。

基体の形状は任意の物で良いが、複数の基体で放電空間を取り囲む構成の堆積膜形成方法に於ては特に円筒形の物が本発明に最適である。基体の大きさには特に制限はないが、実用的には直径20mm以上、500mm以下、長さ10mm以上、1000mm以下が好ましい。

複数の基体で放電空間を取り囲む構成の堆積膜形成方法に於ては基体の間隔は1mm以上、50mm

以下が好ましい。更に、1 μm 以上、20 μm 以下が望ましい。

研磨材の微粉末を塗布するベース材料としてはフィルム状の形状のものならばいずれでも良く、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ弗化エチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリシアニ化ビニリデン等の有機高分子、ステンレス等の金属薄膜、紙等が挙げられる。中でも軽量且つ強度もあること、安価で大量生産が可能で環境変化に強い等の理由により有機高分子フィルムが最適である。

本研磨装置に用いられる圧接ローラーとしては、いずれの材質でも良いが、圧接ローラーが必要以上に堅い場合には研磨テープによる傷が被研磨部材である電子写真感光体に発生し、又、必要以上に柔らかい場合には圧接圧力が研磨テープに伝わらず、実質的に研磨速度の低下を招くため、例えば表面をシリコンゴムあるいはウレタン等の材料で被覆したものが望ましい。更に、圧接圧力

以下が好ましい。基体の数は放電空間を形成できるならばいずれでも良いが3本以上、より好ましくは4本以上が適当である。

本発明は、マイクロ波を使用するいずれの電子写真感光体製造方法にも適用が可能であるが、特に、放電空間を囲むように基体を設け、少なくとも基体の一端側から導波管によりマイクロ波を導入する構成により堆積膜を形成する場合大きな効果がある。

本発明における研磨手段としては、どのような態様でも有効だが、研磨材を塗布した研磨テープを用いる場合特に効果が大きい。この時好適な研磨材としてはシリカ (SiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、酸化鉄 (Fe_2O_3)、炭化珪素 (SiC)、窒化炭素 (C_3N_4)、酸化セリウム (CeO)等の微粉末がある。研磨材の平均粒径としては、平均粒径が小さすぎると研磨速度が低下し、実質的な研磨時間の増大を招き、大きすぎると研磨速度が非常に速くなり、目的とする球状突起以外の部分にも影響を与えてしまう。具体

に応じて研磨テープと電子写真感光体との間で、適切な量のニップ巾をもたせることが可能なローラーが好ましい。この時ニップ巾としては、0.01mm以上、3mm以下が望ましい。圧接圧力としては線圧として10g/cm以上、500g/cm以下が望ましい。

更に、圧接ローラーの代わりに凸型に湾曲した圧接部材を用いても良い。

更に本発明の研磨手段として、溶剤に分散させた研磨材を用いる方法も可能である。この時好適な研磨材としてはシリカ (SiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、酸化鉄 (Fe_2O_3)、炭化珪素 (SiC)、窒化炭素 (C_3N_4)、酸化セリウム (CeO)等の微粉末がある。研磨材の平均粒径としては、平均粒径が小さすぎると研磨速度が低下し、実質的な研磨時間の増大を招き、大きすぎると研磨速度が非常に速くなり、目的とする球状突起以外の部分にも影響を与えてしまう。具体的には、1 μm 以上、20 μm 以下が望ましい。

溶剤として研磨材が分散可能であればいずれの

液体でも良いが、取り扱いの容易さから特に水が好ましい。研磨材の濃度は流動性と研磨速度の最適化のため、体積比率で5%以上、50%以下が望ましい。研磨材を分散した溶液を保持する部材は、溶液を保持できるならばいずれでも良いが、実用上特に布、紙等、繊維質のものが望ましい。

保持部材の形状としてはいずれでも良く、ローラ状、平面状、円筒形の電子写真感光体を包み込むような曲面を持ったもの等が挙げられる。この時ニップ巾としては、0.1 mm 以上、100 mm 以下が望ましい。圧接圧力としては 1 g/cm^2 以上、 1000 g/cm^2 以下が望ましい。

いずれの研磨手段でも、被研磨材である電子写真感光体の回転速度は 1 mm/sec 以上、 1000 mm/sec 以下が望ましい。研磨時間は10秒以上、60分以下、好ましくは1分以上、10分以下が本発明を実施するに当たり適当である。

このような研磨手段によれば球状突起部分を選択的に削ることが可能で、具体的には球状突起は 1μ 以上、代表的には 10μ 程度削れ、他の部分

して、堆積膜中に珪素原子に対して弗素原子が50 ppm 含有されるよう弗化珪素を 1 sccm 放電空間中に導入し、104層形成時の基体温度は 350°C に保持した。

更に、堆積膜形成後、第3図で示す研磨装置によって堆積膜中の球状突起を研磨した。この結果得られた堆積膜表面を光学顕微鏡で観察したところ、 $5 \mu\text{m}$ 以上の突起はほとんど認められず、実質的に平坦な表面であった。但し、径 $30 \mu\text{m}$ 程度のクレータ状の穴が認められるものもあったが、このものは事前の画像検査で排除した。その他の詳細な手順は、前述の本発明による電子写真感光体製造方法の手順に従った。

この様にして得られた堆積膜を分析したところ、酸素原子及び弗素原子は、103層及び105層のいずれの層にも検出されなかった。

但し、104層中の B_2H_6 量は、残留電位が発生しない範囲で帯電能が最大になるように電子写真感光体の電子写真特性を見ながら、0~200 ppm の範囲で調整した。

(正常な表面層)は 100 \AA 以下、代表的には数十 \AA 程度しか削れないようにすることができる。

(実施例)

以下、本発明の効果を、実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、得られた電子写真感光体の評価にあたり、製造された感光体はすべてキャノン社製複写機NP7550の改造機により事前に画像検査を施し、わずかでも影をとまなう白ボチが現われたものは予め排除した。

実施例1

本発明の電子写真感光体製造方法により本発明のアモルファスシリコン電子写真感光体を製造し評価を行った。まず、第2-a図及び第2-b図で示す堆積膜形成装置を用い、第1表の条件に従い、第1-a図に示す3層構成の堆積膜を基体上に形成した。本実施例では、104層中に含有される酸素原子量を変化させるように、104層形成時に導入する酸素ガス量を変化させた。この時、全ての条件に於て、104層形成中の条件と

これらの電子写真感光体をキャノン社製複写機NP7550改造機にいれ、各種の画像を形成して評価した。それらの結果を第2表に示す。なお、表中の記号は各々、以下の事を示している。

(1) 白ボチの評価

全面べた黒の画像で評価。

○…問題となる大きさの白点が全く認められない。

△…問題となる大きさの白点がわずかに認められる。

×…問題となる大きさの白点が多数認められる。

(2) ボチ影の評価

初期検査で合格の感光体20本について1万枚の画像通紙テストを行い1枚でもボチ影が発生した感光体の割合を%表示で示す。

一方、従来例として従来の電子写真感光体製造方法により従来のアモルファスシリコン電子写真感光体を製造した。基体上に堆積膜の形成は、第

2-a図及び第2-b図で示す堆積膜形成装置を用い、第3表の条件により行い、第5-a図に示す3層構成の堆積膜を形成した。本例では、堆積膜形成後球状突起の研磨は行わなかった。この様にして作成した電子写真感光体を実施例1と同様の方法で評価した結果を従来例として同じく第2表に示す。

第2表より明らかなように、本発明の電子写真感光体製造方法で得られた本発明の電子写真感光体は、104層中に、酸素原子を0.4原子%以上、20原子%以下含有する時、従来の電子写真感光体製造方法で得られた従来の電子写真感光体に比べ画像欠陥について非常に良好な効果が得られた。

実施例2

本発明の電子写真感光体製造方法により本発明のアモルファスシリコン電子写真感光体を製造し評価を行った。まず、第2-a図及び第2-b図で示す堆積膜形成装置を用い、第1表の条件に従い、第1-a図に示す3層構成の堆積膜を基体上

電空間中に全く導入せずに104層を形成する事により、104層に弗素原子を含有させない場合も本発明は実用上は使用可能である。しかし、104層中に弗素原子が1ppm以上、95ppm以下となるように原料ガス中に弗素原子を含むガスを導入した時に本発明は特に良好な効果が得られた。これら結果は104層中の酸素の量を1原子%から7原子%の範囲で変えてもまったく同様であった。

実施例3

本発明の電子写真感光体製造方法により本発明のアモルファスシリコン電子写真感光体を製造し評価を行った。まず、第2-a図及び第2-b図で示す堆積膜形成装置を用い、第1表の条件に従い、第1-a図に示す3層構成の堆積膜を基体上に形成した。本実施例では、104層の形成時の基体温度を変化させた。この時、全ての条件に於て、104層形成時の条件として、堆積膜中に珪素原子に対して酸素原子が4.0原子%、且つ弗素原子が50ppm含有されるよう酸素ガス及び弗化

に形成した。本実施例では、104層中に含有される弗素原子量を変化させるように104層形成時に導入する弗化珪素ガス流量を変化させた。この時、全ての実験に於て、104層形成時の条件として、堆積膜中に珪素原子に対して酸素原子が3.0原子%含有されるよう酸素ガスを7.5 sccm放電空間中に導入し、104層形成中の基体温度は基体温度350℃に保持した。更に、堆積膜形成後、第3図で示す研磨装置によって堆積膜中の球状突起を研磨した。この結果、実施例1と同様の平坦な表面が光学顕微鏡にて確認された。その他の詳細な手順は、前述の本発明による感光体製造方法の手順に従った。

この様にして得られた堆積膜を分析したところ、酸素原子及び弗素原子は、103層及び105層のいずれの層にも検出されなかった。

この様にして作成したアモルファスシリコン電子写真感光体を実施例1と同様にして評価し、得られた結果を第4表に示す。第4表より明かなように、弗素原子を含むガスを原料ガスとして放

珪素ガスを放電空間中に導入した。更に、堆積膜形成後、第3図で示す研磨装置によって堆積膜中の球状突起を実施例1同様に研磨した。その他の詳細な手順は、前述の本発明による感光体製造方法の手順に従った。

この様にして得られた堆積膜を分析したところ、酸素原子及び弗素原子は、103層及び105層のいずれの層にも検出されなかった。

この様にして作成したアモルファスシリコン電子写真感光体を実施例1と同様にして評価し、得られた結果を第5表に示す。第5表より明かなように、104層中の形成時の基体温度が、320℃以上、500℃以下に於て本発明は特に良好な効果が得られた。これらの効果は、104層中の酸素量を1原子%から7原子%の範囲で変えても、また、弗素量を3ppmから80ppmの範囲で変えてもまったく同様であった。

実施例4

本発明の電子写真感光体製造方法により本発明のアモルファスシリコン電子写真感光体を製造し

評価を行った。まず、第2-a図及び第2-b図で示す堆積膜形成装置を用い、第6表の条件に従い、第1-d図に示す3層構成の堆積膜を基体上に形成した。本実施例では、104(B)層と105層の厚さを変え画像性の検討を行った。但し、堆積膜の総膜厚は20 μ m、30 μ m、40 μ mについて検討した。

この時、全ての実験に於て、104(A)層形成時の条件として、堆積膜中に珪素原子に対して酸素原子が5原子%、且つ弗素原子が70ppm含有されるよう酸素ガス及び弗化珪素ガスを放電空間中に導入した。又、104(B)層形成時の条件として、堆積膜中に珪素原子に対して酸素原子が2.5原子%、且つ弗素原子が30ppm含有されるよう酸素ガス及び弗化珪素ガスを放電空間中に導入した。更に、堆積膜形成後、第3図で示す研磨装置によって実施例1と同様に堆積膜中の球状突起を研磨した。その他の詳細な手順は、前述の本発明による感光体製造方法の手順に従った。

但し、104層中のB₂H₆量は、残留電位が発

生しない範囲で帯電能が最大となるように電子写真感光体の電子写真特性を見ながら調整した。

この様にして得られた堆積膜を分析したところ、105層中に、酸素原子及び弗素原子は検出されなかった。

この様にして作成したアモルファスシリコン電子写真感光体を実施例1と同様にして評価し、得られた結果を第7表に示す。第7表より明らかなように、104層の総膜厚が感光体101の総膜厚の30%以上、100%以下に於て本発明は良好な効果が得られた。これらの効果は、104(A)層及び104(B)層中の酸素量を1原子%から7原子%の範囲で変えても、また、弗素量を3ppmから80ppmの範囲で変えてもまったく同様であった。

次に、本発明を更に具体的な実施例及び比較例により説明する。

実施例5、比較例1及び2

実施例5

マイクロ波プラズマCVD法により特定の層を

形成する工程を含む堆積膜を形成する工程と、堆積膜形成後、堆積膜中の球状突起を研磨する工程よりなる本発明による電子写真感光体製造方法により本発明による電子写真感光体を製造した。堆積膜の形成工程は、第2-a図、第2-b図に示す堆積膜形成装置を用い、第8表の条件で行った。又、研磨工程は、第3図の研磨装置を用い前述と同様の方法及び基準により行った。この様にして作成したアモルファスシリコン電子写真感光体の電子写真的特性の評価を以下のようにして行った。

作成した電子写真感光体をキャノン社製複写機NP7550を実験用に改造した複写装置に入れ、通常の複写プロセスにより転写紙上に画像を作製した。但し、この時、帯電器に6kVの電圧を印加しコロナ帯電を行った。

細線再現性：白地に全面文字よりなる通常の前稿を原稿台に置きコピーした時に得られた画像サンプルを観察し、画像上の細線が途切れずにつながっている

か評価した。但しこの時画像上でむらがある時は、全画像領域で評価し一番悪い部分の結果を示した。

◎…良好。

○…一部途切れあり。

△…途切れは多いが文字として認識できる。

×…文字として認識できないものもある。

白地かぶり：白地に全面文字よりなる通常の前稿を原稿台に置きコピーした時に得られた画像サンプルを観察し、白地の部分のかぶりを評価した。

◎…良好。

○…一部僅かにかぶりあり。

△…全面に覆りかぶりがあるが文字の認識には支障無し。

×…文字が読みにくい程かぶりがある。

画像むら：全面ハーフトーンの前稿を原稿台に

置きコピーした時に得られた画像サンプルを観察し、濃淡のむらを評価した。

◎…良好。

○…一部僅かな濃淡の差有り。

△…全面に渡り濃淡の差があるが文字の認識には支障無し。

×…文字が読みにくい程むらがある。

白ボチ : 黒原稿を原稿台に置きコピーした時に得られた画像サンプルの同一面積内にある白点の数により評価を行った。

◎…良好。

○…一部小さな白点有り。

△…全面に白点があるが文字の認識には支障無し。

×…文字が読みにくい程白点が多い。

耐久性 : 初期検査により選別後の電子写真感光

光体を複写機に入れ、1万枚通紙耐久後次のようにして評価した。

◎…白ボチが全く増加していない。

○…白ボチがわずかに増加している。

△…白ボチがかなり増加しているが実用上支障無し。

×…文字が読みにくい程白ボチが増加した。

ボチ影 : 初期検査により選別後の電子写真感光体を複写機に入れ、1万枚通紙耐久後次のようにして評価した。

全面ハーフトーンの原稿を原稿台に置きコピーした時に得られた画像サンプルを観察し、他の部分とは画像濃度の異なる部分が白ボチを取り囲んでいる様な画像欠陥が1つでもあると不可として、この画像欠陥が発生した感光体の割合を%で示した。

サービス性 : ブレード傷によるクリーニング不良

か、分離爪摩耗による紙の分離不良が発生するまで連続的に通紙耐久を行い、通紙枚数を市場でのサービスマンの出勤実績と比較した。

◎…他の定期交換部品の補償枚数以上であった。

○…定期点検で充分対応可能な枚数であった。

△…サービスマンが定期点検以外に呼ばれる可能性のある枚数であった。

×…サービスが困難な枚数であった。

なお、本実施例で作製した電子写真感光体について全ての評価が終了後、各層の組成を分析したところ、酸素原子は103層及び105層中には認められず、104層中には珪素原子に対して4.0原子%含有されていた。弗素原子は103層、105層中には認められず、104層中には珪素原子に対して50ppm含有されていた。

比較例1

マイクロ波プラズマCVD法による堆積膜の形成の工程だけよりなる従来の電子写真感光体製造方法により従来の電子写真感光体を製造した。堆積膜の形成は、第2-a図、第2-b図に示す堆積膜形成装置を用い、第3表の条件で行った。この様にして第5-a図に示す様なアモルファスシリコン電子写真感光体を製造し実施例5と同様の評価を行った。第5-a図に於て、502は基体、503はp型a-Si:Hより成る電荷注入阻止層、504はa-Si:Hより成る光導電層、505はa-SiC:H表面保護層を示している。

なお、本比較例で作製した電子写真感光体について全ての評価が終了後、各層の組成を分析したところ、酸素原子は503中には珪素原子に対して2原子%含有され、504層及び505層中には全く認められなかった。弗素原子は503層、504層及び505層のいずれの層にも含有されていなかった。

比較例 2

RF プラズマ CVD 法による堆積膜の形成の工程と、堆積膜表面の研磨工程より成る従来の感光体製造方法により従来の電子写真感光体を製造した。

堆積膜形成の工程は第 6 図で示す堆積膜形成装置を用い、第 9 表の条件により、0.15 以下の表面粗度のアルミニウム製円筒形基体 605 に、第 5-a 図で示す様な 3 層構成の非晶質シリコンを堆積した。この様な構成の電子写真感光体を、第 7 図の研磨装置により、電子写真感光体 705 を 1000 rpm の回転速度で回転させながら、2 μ m の粒径のシリカ粉末を分散したノルマルヘプタン液を塗布した研磨布 707 を、押し当て機構 702 により 10 分間押し当てることにより、電子写真感光体 705 表面を研磨し、さらに 0.3 μ m の粒径のシリカを用い同様に研磨した。

その作製したアモルファスシリコン電子写真感光体を実施例 5 と同様の評価を行った。

実施例 5、比較例 1 及び比較例 2 の結果を併せ

製造した。まず、第 2-a 図及び第 2-b 図まで示す堆積膜形成装置を用い、第 11 表の条件に従い、第 1-e 図に示す 4 層構成の堆積膜を基体上に形成した。更に、堆積膜後、第 3 図で示す研磨装置によって実施例 1 と同様に堆積膜中の球状突起を研磨した。その他の詳細な手順は、前述の本発明による感光体製造方法の手順に従った。

こうして得られた電子写真感光体を実施例 5 と同様の手順で評価した。その結果、実施例 5 と同様、本発明の電子写真感光体製造方法で作成した電子写真感光体では画像性について非常に良好な結果が得られた。

なお、本実施例で作成した電子写真感光体について全ての評価が終了後、各層の組成を分析したところ、酸素原子は珪素原子に対して 103 層中には 10 原子%、104 層中には 2.5 原子%含有され、105 (A) 層及び 105 (B) 層中には含有されていなかった。弗素原子は珪素原子に対して 104 層中には 60 ppm、105 (B) 層中には 300 ppm 各々含有され、103 層及び

て第 10 表に示す。第 10 表に示されるようにいずれの項目に於ても、本発明では非常に良好な結果が得られた。

比較例 3

比較例 2 と同様の手順で従来の電子写真感光体を作製した。但し、この時の層構成としては、第 5-b 図または第 5-c 図で示すものとした。両図において、502 は基体、503 は電荷注入阻止層、504 は光導電層、505 は表面保護層、506 は電荷輸送層、507 は電荷発生層を示している。

電荷注入阻止層 503、電荷輸送層 506、電荷発生層 507 の少なくともいずれか 1 つの層の中に珪素原子に対して 0.4 原子% から 20 原子% の範囲で酸素を含有させたが比較例 2 と同様、本発明で得られたような画像欠陥の低減に対する効果は認められなかった。

実施例 6

実施例 5 とは層構成を変え、本発明の電子写真感光体の本発明の電子写真感光体製造方法により

105 (A) 層中には全く含有されていなかった。

実施例 7

酸素原子の原料ガスとして酸素ガスに代え二酸化炭素を用い、本発明の電子写真感光体の本発明の電子写真感光体製造方法により製造した。まず、第 2-a 図及び第 2-b 図で示す堆積膜形成装置を用い、第 12 表の条件に従い、第 1-a 図に示す 3 層構成の堆積膜を基体上に形成した。更に、堆積膜形成後、第 3 図で示す研磨装置によって実施例 1 と同様に堆積膜中の球状突起を研磨した。その他の詳細な手順は、前述の本発明による感光体製造方法の手順に従った。

こうして得られた電子写真感光体を実施例 5 と同様の手順で評価した。その結果、実施例 5 と同様、本発明の電子写真感光体製造方法で作成した電子写真感光体では画像性について非常に良好な結果が得られた。

なお、本実施例で作製した電子写真感光体について全ての評価が終了後、各層の組成を分析した

ところ、酸素原子は珪素原子に対して104 (A)層及び104 (B)層中にはいずれも1.2原子%含有され、105層中には含有されていなかった。弗素原子は珪素原子に対して104 (A)層及び104 (B)層中にはいずれも50ppm含有されていて、105層中には全く含有されていなかった。

実施例8

第8表の条件により、実施例5と全く同様の工程により基体上に堆積膜を形成した後、第4図に示す研磨装置により以下の手順で電子写真感光体の球状突起を研磨した。

まず研磨装置本体401中の研磨ユニット402を上方に上げクランプ403により固定しておく。堆積膜形成工程を終えた電子写真感光体405は支持体404と組み合わされ、シャフト406に固定される。ついでクランプ403を緩め、研磨ユニット402を下方に降ろし、研磨ローラー407を電子写真感光体405に圧着する。研磨ローラー407の表面の材質として布を

用いた。この時、圧差用のバネ409を調節して、研磨ローラー407を電子写真感光体405に圧着させる圧力を10g/cm²、ニップ巾を10mmとした。

上部タンク408に蓄えられた、研磨材として平均粒径が8μmの炭化珪素を体積比率30%の濃度で水に分散した研磨液413をバルブ414で流量を調節しながら、注入管415を通して研磨ローラー407に滴下した。研磨液の滴下と同時に、回転数が可変のモーター410及び411を回転し、研磨を開始する。研磨ローラー407の回転速度は10mm/min、被研磨部材である電子写真感光体405の回転速度は300mm/secとした。研磨ローラー407の回転速度と電子写真感光体405の回転速度の差分により研磨が実行される。

上記の条件の下で5分間研磨を行い、モーター410及び411の回転を止め研磨を終了する。研磨が終了した電子写真感光体405はクランプ403を緩め、研磨ユニット402を上方に上げ

た後、研磨装置401から取り外した。以上のようにして研磨を終了した電子写真感光体は、その表面をイオン交換水にて洗浄し、表面に残存している研磨液を取り除き、続いて温度40℃の乾燥室に1時間放置して表面の水分を取り除いた。

こうして得られた電子写真感光体の堆積膜表面は実施例1と同様平坦なものであり、これを実施例5と同様の手順で評価した。その結果、実施例5と同様、本発明の電子写真感光体製造方法で作成した電子写真感光体では画像性について非常に良好な結果が得られた。

第1表

層構成 成膜条件	103	104	105
原料ガス流量			
SiH ₄	350sccm	350sccm	70sccm
He	100sccm	100sccm	100sccm
B ₂ H ₆	1000ppm	※	0ppm
CH ₄	150sccm	0sccm	350sccm
SiF ₄	0sccm	※	0sccm
O ₂	0sccm	※	0sccm
基体温度	250℃	※	250℃
圧力	4.0mtorr	4.0mtorr	4.0mtorr
マイクロ波電力	1000W	1000W	1000W
バイアス電圧	70V	70V	70V
層厚	3μm	20μm	0.5μm

※ 本文中に記載

第 2 表

酸素量 (原子%)	白ボチ	ボチ影 (%)
0	×	35
0.3	×	30
0.4	△	5
0.6	△	5
0.7	△	0
0.9	△	0
1.0	○	0
3.0	○	0
7.0	○	0
7.5	△	0
14.0	△	0
15.0	△	5
20.0	△	5
22.0	×	25
従 来	×	30

第 3 表

層構成 成膜条件	503	504	505
原料ガス流量			
SiH ₄	350sccm	350sccm	70sccm
He	100sccm	100sccm	100sccm
B ₂ H ₆	1000ppm	0ppm	0ppm
NO	10sccm	0sccm	0sccm
CH ₄	0sccm	0sccm	350sccm
SiF ₄	0sccm	0sccm	0sccm
基体温度	250℃	250℃	250℃
圧 力	4.0mtorr	4.0mtorr	4.0mtorr
マイクロ波電力	1000W	1000W	1000W
バイアス電圧	70V	70V	70V
層 厚	3μm	20μm	0.5μm

第 4 表

弗素量 (ppm)	白ボチ	ボチ影 (%)
0	△	15
0.5	△	20
1.0	△	5
1.5	△	5
2.0	△	0
2.5	△	0
3.0	○	0
50	○	0
80	○	0
87	△	0
90	△	0
93	△	5
95	△	5
100	×	20

第 5 表

基体温度 (℃)	白ボチ	ボチ影 (%)
200	△	15
250	△	20
300	△	20
320	△	5
330	△	5
340	△	0
350	△	0
360	○	0
380	○	0
400	○	0
430	△	0
450	△	0
480	△	5
500	△	5
530	×	25

第 6 表

層構成 成膜条件	104 (A)	104 (B)	105
原料ガス流量			
SiH ₄	350sccm	350sccm	350sccm
He	100sccm	100sccm	100sccm
B ₂ H ₆	1000ppm	25ppm	0ppm
SiF ₄	1.5sccm	0.6sccm	0sccm
O ₂	13sccm	6sccm	0sccm
基体温度	350℃	350℃	250℃
圧 力	4.0mtorr	4.0mtorr	4.0mtorr
マイクロ波電力	1000W	1000W	1000W
バイアス電圧	70V	70V	70V
層 厚	1μm	※	※

※ 本文中に記載

第 7 表

総膜厚 (μm)	20		30		40	
104層 の厚さ (μm)	白ボチ	ボチ影 (%)	白ボチ	ボチ影 (%)	白ボチ	ボチ影 (%)
5	×	25	×	30	×	30
6	△	5	×	30	×	25
9	△	5	△	5	×	30
10	○	0	△	5	×	35
12	○	0	△	5	△	5
15	○	0	○	0	△	5
20	○	0	○	0	○	0
30	-	-	○	0	○	0
40	-	-	-	-	○	0

第 8 表

層構成 成膜条件	103	104	105
原料ガス流量			
SiH ₄	350sccm	350sccm	70sccm
He	100sccm	100sccm	100sccm
B ₂ H ₆	1000ppm	40ppm	0ppm
CH ₄	150sccm	0sccm	350sccm
SiF ₄	0sccm	1sccm	0sccm
O ₂	0sccm	10sccm	0sccm
基体温度	250℃	360℃	250℃
圧 力	4.0mtorr	4.0mtorr	4.0mtorr
マイクロ波電力	1000W	1000W	1000W
バイアス電圧	70V	70V	70V
層 厚	3μm	20μm	0.5μm

第 9 表

層構成 成膜条件	503	504	505
原料ガス流量			
SiH ₄	1000sccm	2000sccm	1000sccm
B ₂ H ₆	200ppm	0.1ppm	0ppm
CH ₄	0sccm	0sccm	4000sccm
基体温度	300℃	300℃	300℃
圧 力	0.5torr	0.5torr	0.5torr
RF電力	500W	1000W	500W
層 厚	0.5μm	48μm	2.0μm

第 10 表

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
細線再現性	○	○	△
白地かぶり	○	○	△
画像むら	○	○	○
白ボチ	○	○	△
耐久性	○	△	△
ボチ影	0%	30%	40%
サービス性	○	△	△

第 11 表

成膜条件	103	104	105 (A)	105 (B)
原料ガス流量				
SiH ₄	400 sccm	300 sccm	300 sccm	70 sccm
He	2000 sccm	2000 sccm	2000 sccm	2000 sccm
B ₂ H ₆	1000 ppm	25 ppm	1 ppm	0 ppm
CH ₄	0 sccm	0 sccm	0 sccm	500 sccm
SiF ₄	0 sccm	1 sccm	0 sccm	30 sccm
O ₂	30 sccm	5 sccm	0 sccm	0 sccm
基体温度	300℃	350℃	340℃	340℃
圧力	10mtorr	10mtorr	10mtorr	10mtorr
マイクロ波電力	1000 W	1000 W	1000 W	1000 W
バイアス電圧	100 V	70 V	70 V	70 V
層厚	3 μm	20 μm	5 μm	0.5 μm

第 12 表

成膜条件	104 (A)	104 (B)	105
原料ガス流量			
SiH ₄	350 sccm	350 sccm	70 sccm
He	100 sccm	100 sccm	100 sccm
B ₂ H ₆	1000 ppm	12 ppm	0 ppm
CH ₄	0 sccm	0 sccm	350 sccm
SiF ₄	1 sccm	1 sccm	0 sccm
CO ₂	4 sccm	4 sccm	0 sccm
基体温度	350℃	360℃	340℃
圧力	4.0mtorr	4.0mtorr	4.0mtorr
マイクロ波電力	1000 W	1000 W	1000 W
バイアス電圧	70 V	70 V	70 V
層厚	3 μm	20 μm	0.5 μm

〔発明の効果〕

本発明の電子写真感光体製造方法で製造された電子写真感光体は、たとえその堆積膜形成時に表面に異物が付着して球状突起として成長しても、白ボチとして画像欠陥に現われず且つ使用中に増加することもない、更にボチ影として現われるものはすべて初期の検査工程に於て予め選別できる、この為、非常に画質の良く、画質の安定した電子写真感光体を歩留まり良く供給することができる。

又、本発明の電子写真感光体製造方法で製造された電子写真感光体は、複写機、プリンター等で使用中にブレード、分離爪などの消耗が少ないため、サービスコスト低減に大きな効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1-a図～第1-e図はそれぞれ本発明の電子写真感光体製造方法により製造された本発明の電子写真感光体の模式断面図を示す。

第2-a図の模式縦断面図、第2-b図の模式横断面図は、従来及び本発明の電子写真感光体製

造方法におけるマイクロ波プラズマCVD法により円筒形基体上に堆積膜を形成するために用いることのできる堆積膜形成装置を示す。

第3図及び第4図は本発明に於ける電子写真感光体製造方法により、本発明の電子写真感光体に堆積膜形成後、堆積膜の球状突起の処理を行うための研磨装置の概略図である。

第5-a図～第5-c図はそれぞれ従来の電子写真感光体の模式断面図である。

第6図は電子写真感光体を作製するため、RFプラズマCVD法により円筒形基体上に堆積膜を形成するために用いることのできる堆積膜形成装置の概略図である。

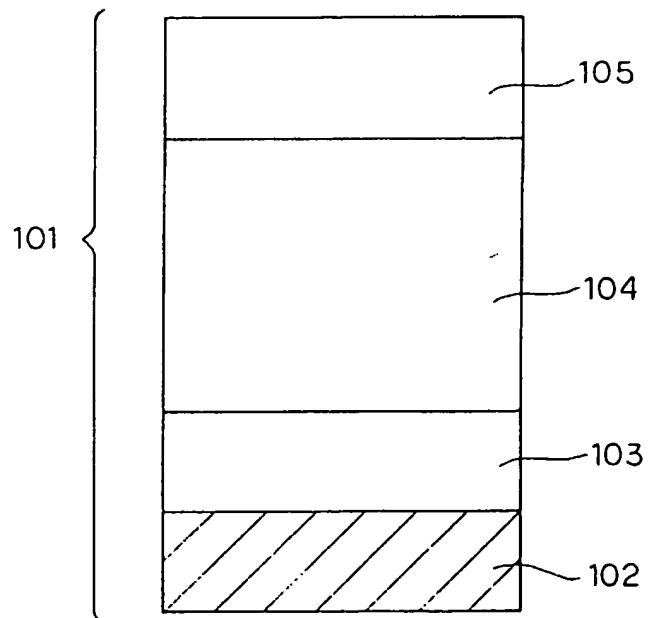
第7図は電子写真感光体を製造するに使用する研磨装置図である。

- 101…本発明による電子写真感光体の断面
- 102、502…基体
- 104…特定の成膜条件により形成された層
- 103、105…その他の条件により形成された層

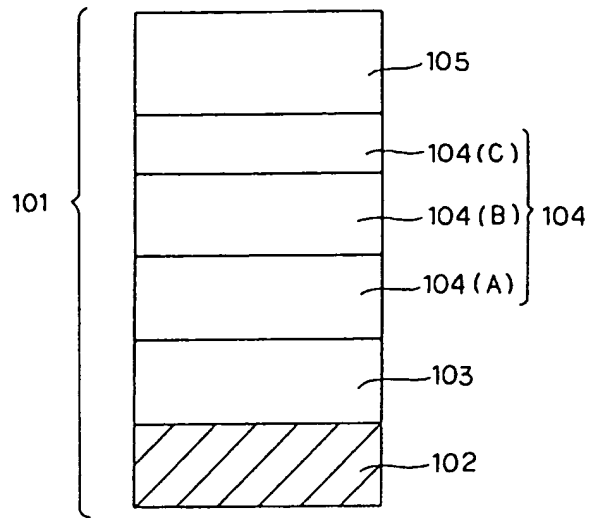
- 310、410…モーター
- 311、411、711…モーター
- 407…研磨ローラー
- 408…タンク
- 413…研磨液
- 414…バルブ
- 415…注入管
- 501…従来の電子写真感光体の断面
- 503…電荷注入阻止層
- 504…光導電層
- 505…表面保護層
- 506…電荷輸送層
- 507…電荷発生層
- 602…RF電源
- 603…原料ガス導入管
- 608…絶縁がいし
- 702…押し当て機構
- 707…研磨布。

- 201、601…反応容器
- 202…マイクロ波導入窓
- 203…導波管
- 204、604…排気管
- 205、605…基体
- 206、606…放電空間
- 207、607…ヒーター
- 209、609…回転軸
- 210、610…モーター
- 211…直流電源
- 212…バイアス電極
- 301、401、701…研磨装置
- 302、402…研磨ユニット
- 303、403…クランプ
- 304、404…支持体
- 305、405、705…電子写真感光体
- 306、406、706…シャフト
- 307…圧接ローラー
- 308…研磨テープ
- 309、409…バネ

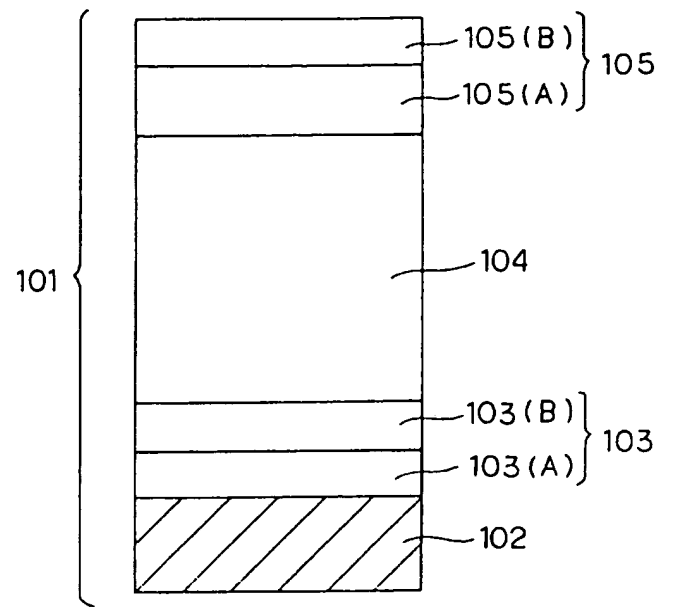
第1-a図



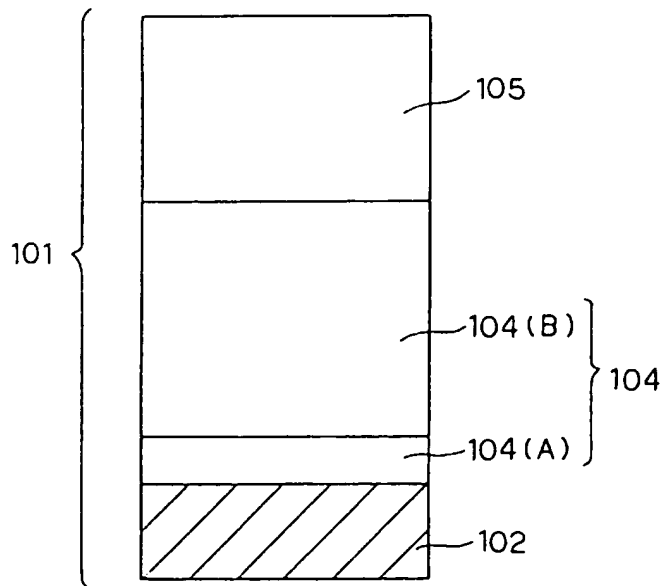
第1-b図



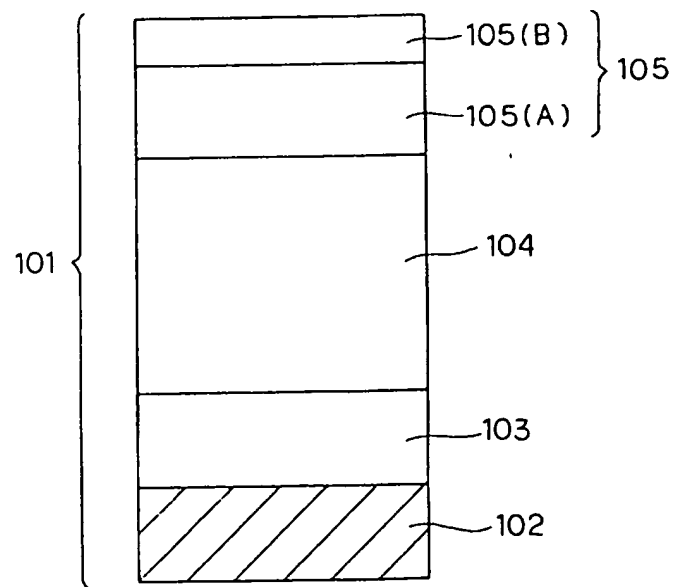
第1-c図



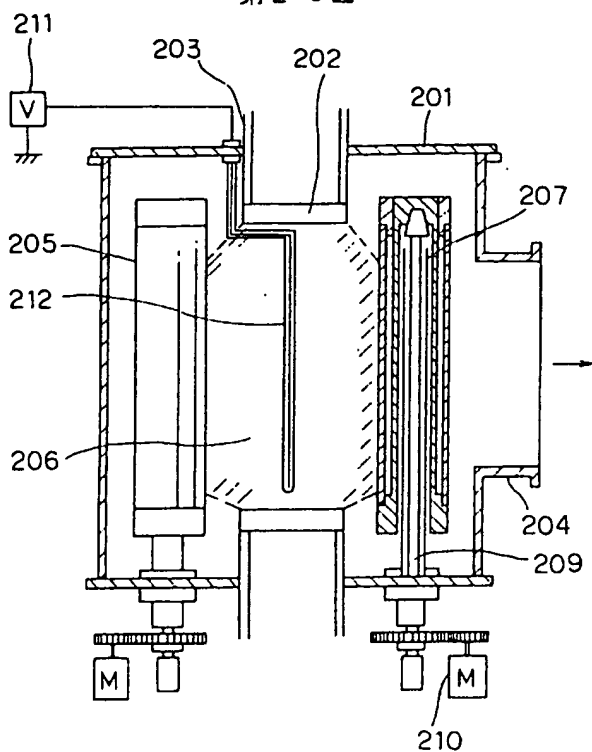
第1-d図



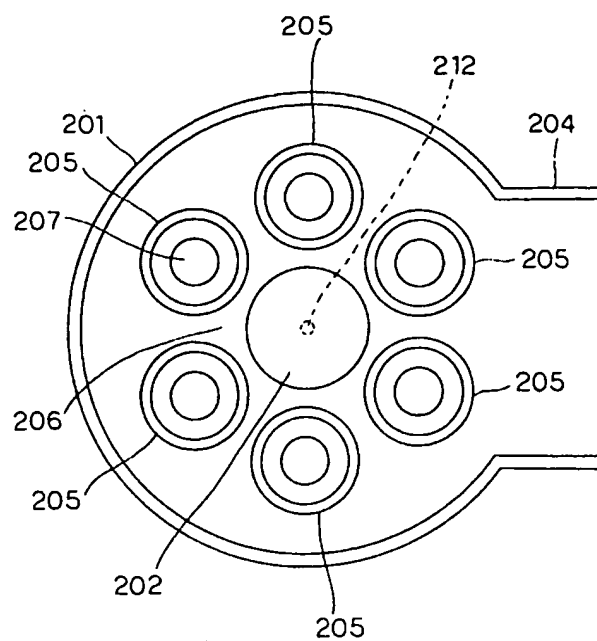
第1-e図



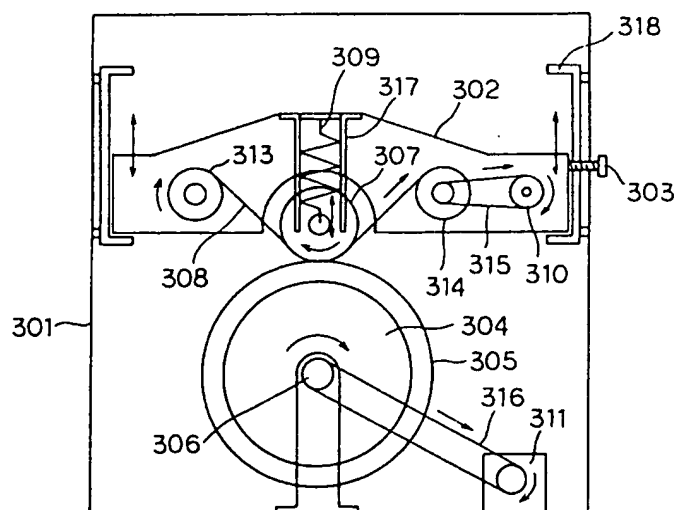
第2-a図



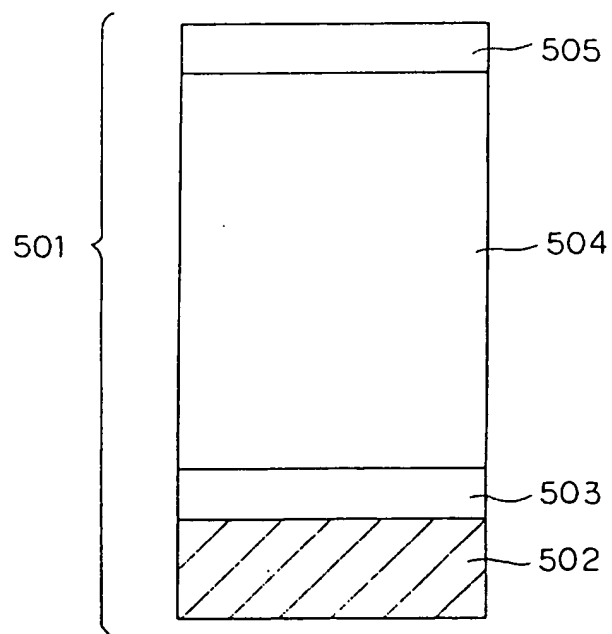
第2-b図



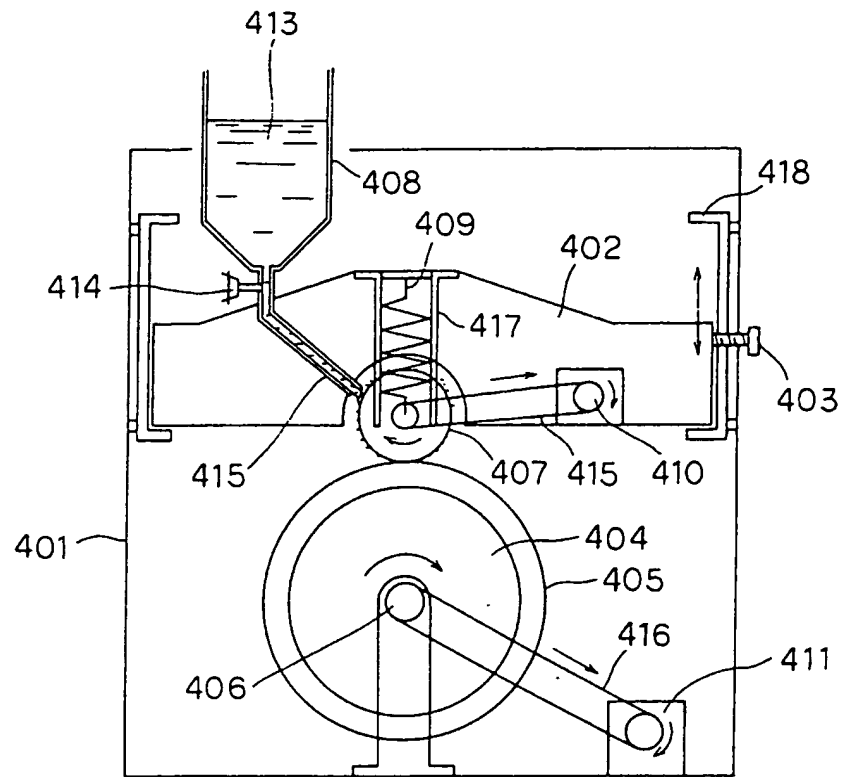
第3図



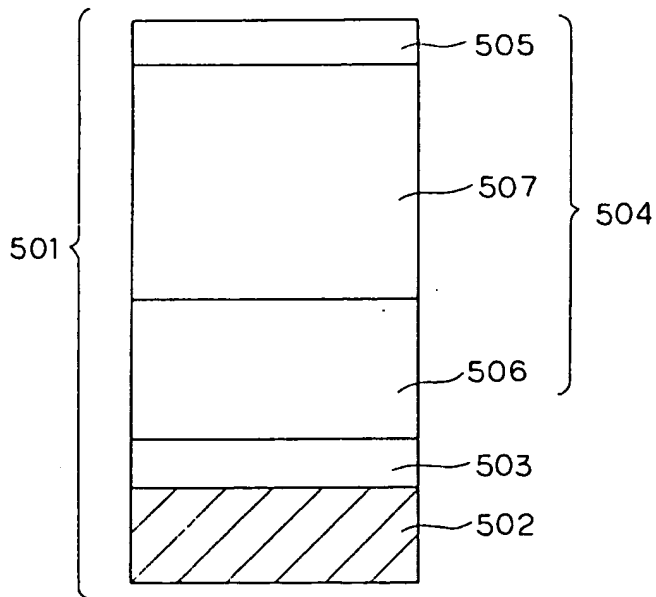
第5-a図



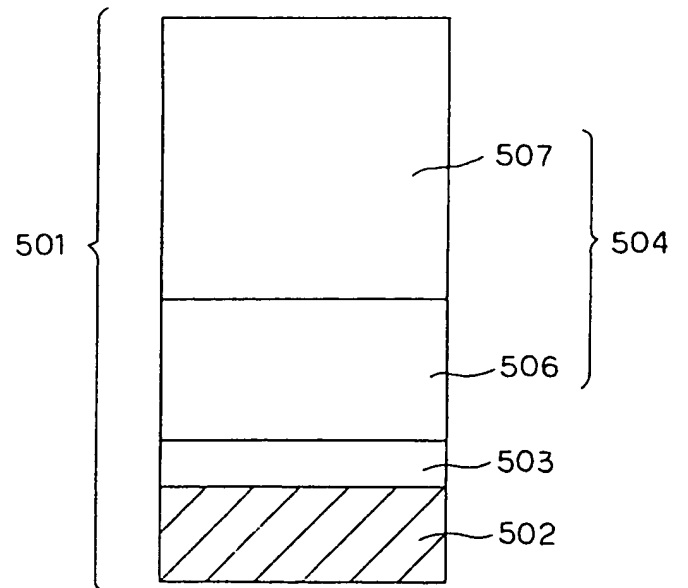
第4図



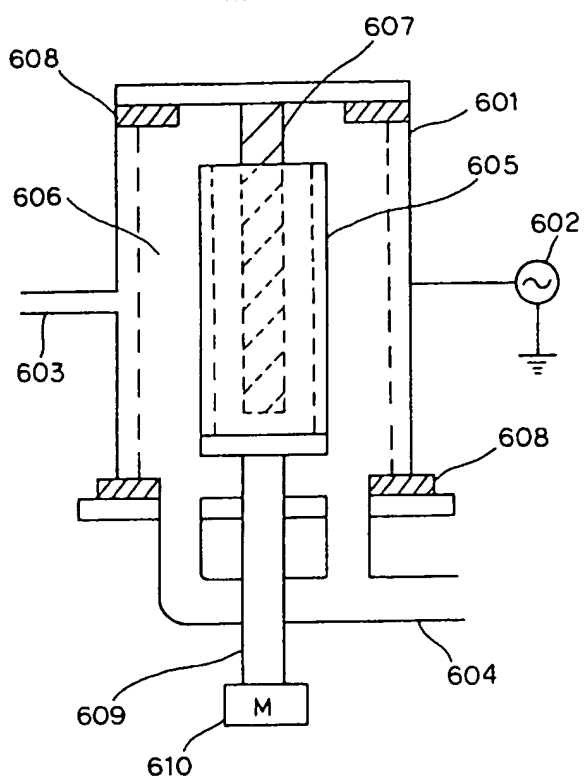
第5-b図



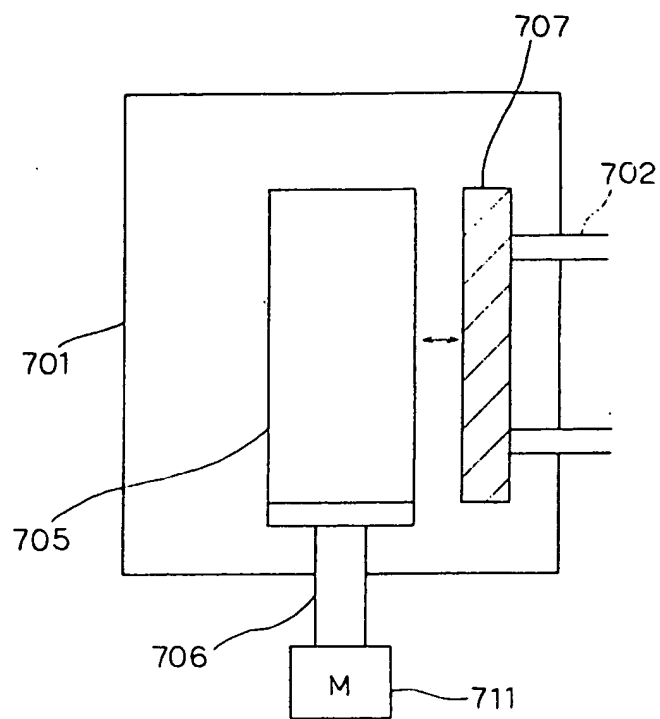
第5-c図



第6図



第7図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.